

① 日本国特許庁 (JP)
② 公開特許公報 (A)

③ 特許出願公開
昭56—56201

④ Int. Cl.³
B 01 D 11/04
3/14

識別記号

庁内整理番号
6949—4D
2126—4D

⑤ 公開 昭和56年(1981)5月18日

発明の数 3
審査請求 未請求

(全 16 頁)

⑥ 有機液体溶質をその溶剤との混合物から分離
する方法及び装置

⑦ 特 願 昭55—133141

⑧ 出 願 昭55(1980)9月26日

優先権主張 ⑨ 1979年9月28日 ⑩ 米国(US)
⑪ 79935

⑫ 発 明 者 リチャード・パウル・ド・フィ
リビ
アメリカ合衆国マサチューセツ
州02140ケンブリッジ・アッブ
ランドロード182

⑬ 発 明 者 ジョンソン・エドワード・ビビ
アン

アメリカ合衆国マサチューセツ
州02174アーリントン・ハチン
ソンロード35

⑭ 出 願 人 アーサー・テイ・リトル・イン
コーポレーテッド

アメリカ合衆国マサチューセツ
州02140ケンブリッジ・アコー
ンパーク20

⑮ 代 理 人 弁理士 小田島平吉

明 細 書

1 [発明の名称]

有機液体溶質をその溶剤との混合物から分
離する方法及び装置

2 [特許請求の範囲]

1. (a) 有機液体溶質及び該溶質の溶剤より成
る混合物を抽出剤流体と、該抽出剤流体を該溶剤
に対してではなく該有機液体溶質に対する溶剤な
らしめる温度及び圧力の条件下に接触させて、該
有機液体溶質が該抽出剤流体中に抽出された流体
抽出物と、少量の該抽出剤流体及び有機液体溶質
を含む該溶剤から成る抽出残液とを生成せしめ、

(b) 該流体抽出物と該抽出残液を分離し、

(c) 流体抽出物上の圧力を減圧して蒸留器
供給材料を形成せしめ、

(d) 該蒸留器供給材料を^{蒸留して}蒸留器頂部蒸気と
蒸留器底液とを生成せしめ、

(e) 該蒸留器頂部蒸気を再び圧縮して、高
められた温度における再圧縮された蒸気を形成せ
しめ、

(f) 該再圧縮された蒸気と該蒸留器底液と
の間で間接熱交換を行なつて該蒸留段階で必要な
熱エネルギーを与え且つ該蒸気の液状凝縮物を形
成せしめ、

(g) 該液体溶質より成る液体器底生成物を
回収し、そして

(h) 該液状凝縮物を該接触段階における抽
出剤流体として循環する、
諸段階から成ることを特徴とする、有機液体／溶
剤の混合物から有機液体を分離する方法。

2 該抽出剤流体が臨界点に近い状態にあるこ
とを特徴とする、特許請求の範囲第1項記載の方
法。

3 該抽出剤流体が超臨界点の状態にあること

を特徴とする、特許請求の範囲第1項記載の方法。

4. 該抽出剤流体が二酸化炭素、エタンまたはエチレンである、特許請求の範囲第1項記載の方法。

5. 該抽出剤流体が圧約30～約150気圧、温度約0°～約150℃の二酸化炭素である、特許請求の範囲第4項記載の方法。

6. 該有機液体母質が酸素含有炭化水素化合物、石油留分、軽質炭化水素または芳香族炭化水素である、特許請求の範囲第1項記載の方法。

7. 該酸素含有炭化水素化合物がアルコール、エステル、酸、アルデヒド、ケトンまたは多価アルコールである、特許請求の範囲第6項記載の方法。

8. 該酸素含有炭化水素化合物が、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ノルマルプロパノール、^{フェニール}酢酸ビニルモノマー、酢酸、メチルエチ

- 3 -

ルの溶剤を除去する段階を包含する、特許請求の範囲第1項記載の方法。

14. (i) 該抽出残液から該抽出剤流体をフラッシュ除去して抽出残液蒸気のフラッシュを形成させ、

(j) 該蒸留器底物から残りの蒸気をフラッシュ除去して除圧された蒸留器底物を形成させ、そして

(k) 該除圧された蒸留器底物から有機液体生成物を分離して、該蒸留器底生成物を回収し且つ蒸気フラッシュを生成させる、段階を包含する、特許請求の範囲第1項記載の方法。

15. 該抽出残液からの該抽出剤流体の該フラッシュ除去は、該抽出残液の圧を該抽出段階の圧と大気圧との間の中間の水準まで減圧しそして該抽出残液蒸気フラッシュを液状抽出残液から分離

- 5 -

ルケトンまたはグリセリンである、特許請求の範囲第6項記載の方法。

9. 該溶剤が石油留分または水である、特許請求の範囲第1項記載の方法。

10. 該有機液体母質と溶剤との該混合物が共沸混合物を形成し、該液状器底生成物中の該母質の量が該共沸混合物中におけるよりも富化している、特許請求の範囲第1項記載の方法。

11. 段階(c)において該圧力を減つる際に機械的エネルギーを発生させ、^{且つ}この機械的エネルギーを段階(d)における該蒸留器頂部蒸気の再圧縮の際に使用する、工程を包含する特許請求の範囲第1項記載の方法。

12. 該液状器底生成物を段階(a)乃至(k)からなる方法に服せしめることを包含する、特許請求の範囲第1項記載の方法。

13. 該液状器底生成物を更に蒸留に付して残

- 4 -

し、そして該抽出残液蒸気フラッシュは該中間水準の圧に保持されていることから成る、特許請求の範囲第14項記載の方法。

16. 該再圧縮された蒸気と該蒸留器底物との間の間接熱交換を行なうに先立ち該再圧縮蒸気の一部をスリップ流として抜き出し、該除圧された蒸留器底物からの該有機液体生成物の該分離に先立ち該スリップ流と該除圧された蒸留器底物との間の間接熱交換を行なう、各段階を包含する特許請求の範囲第14項記載の方法。

17. 該スリップ流と該除圧された蒸留器底物との間の間接熱交換を行なうに先立ち該スリップ流のエンタルピーを調整する段階を包含する、特許請求の範囲第16項記載の方法。

18. 段階(i)及び(k)からの該蒸気フラッシュを再圧縮して得られた混合流体を該有機液体母質のための溶剤ならしめ、該得られた流体を段階(j)か

- 6 -

らの該蒸気の該液状凝縮物と合併し、そして合併された流体を該接触段階における該抽出剤流体として循環する、各段階を包含する特許請求の範囲第14項記載の方法。

19. 該液状凝縮物と合併するに先立ち該混合流体の温度を調整する段階を包含する特許請求の範囲第18項記載の方法。

20. 該循環段階に先立ち該合併された流体に補足抽出剤流体を添加する段階を包含する、特許請求の範囲第18項記載の方法。

21. 段階(c)の該圧力を減づる際に機械的エネルギーを発生させ、この機械的エネルギーを段階(c)における該蒸留器頂部蒸気の再圧縮に使用するかまたは段階(i)及び(h)からの該蒸気フラッシュの再圧縮に使用する、各段階を包含する特許請求の範囲第18項記載の方法。

22. (a) 酸素含有炭化水素化合物及び水より

- 7 -

の二酸化炭素の圧と実質的に等しく温度が該蒸留器底液の沸点より高い、再圧縮された二酸化炭素を形成せしめ、

(f) 該再圧縮された二酸化炭素と該蒸留器底液との間で間接熱交換を行なつて、該蒸留段階で必要な熱エネルギーを与え且つ二酸化炭素液状凝縮物を形成せしめ、

(g) 該酸素含有炭化水素を含有する液状蒸留器底生成物を回収し、そして

(h) 該二酸化炭素液状凝縮物を段階(a)における該溶剤条件の二酸化炭素として循環する、各段階より成る、酸素含有炭化水素液体を水性混合物から分離する方法。

23. 該酸素含有炭化水素がアルコール、エステル、酸、アルデヒド、ケトンまたは多価アルコールである、特許請求の範囲第22項記載の方法。

24. 水性混合物が共沸混合物を形成し、該液

成る混合物を、圧力約30〜約150気圧、温度約0°〜約150℃で、溶剤条件中にある二酸化炭素流体と接触させ、それによつて該酸素含有炭化水素液体の二酸化炭素流体抽出物と、少量の該二酸化炭素及び酸素含有炭化水素液体とを含む水より成る抽出残液とを生成せしめ、

(b) 該二酸化炭素流体抽出物を該抽出残液から分離し、

(c) 該二酸化炭素流体抽出物上の圧力を30〜約80気圧まで減圧にして約-40℃〜約31℃の間の温度で2相の蒸留器供給材料を形成せしめ、

(d) 該蒸留器供給材料を蒸留して実質的に全部が二酸化炭素蒸気より成る蒸留器頂部蒸気と蒸留器底液とを生成せしめ、

(e) 段階(d)からの該二酸化炭素蒸気を再び圧縮して、圧が段階(a)で用いられた該溶剤条件

- 8 -

に該蒸留器底生成物中の該酸素含有炭化水素の量が該共沸混合物中におけるよりも富化している、特許請求の範囲第22項記載の方法。

25. 段階(c)において圧力を減づる際に機械的エネルギーを発生させる段階を包含し、この機械的エネルギーを段階(c)における該二酸化炭素蒸気の再圧縮に使用する、特許請求の範囲第22項記載の方法。

26. 該液状蒸留器底生成物を段階(a)乃至(h)より成る方法に服せしめることを包含する、特許請求の範囲第22項記載の方法。

27. 該液状蒸留器底生成物を、更に蒸留に付し、それによつて残りの水を除去する段階を包含する、特許請求の範囲第22項記載の方法。

28. (i) 該抽出残液から該二酸化炭素をフラッシュ除去して抽出残液二酸化炭素蒸気のフラッシュを形成させ、

(j) 該蒸留器底物から残りの二酸化炭素

- 10 -

をフラッシュ除去して除去された蒸留器底物を形成させ、

(k) 該除去された蒸留器底物から液状の炭素含有炭化水素生成物を分離し且つ二酸化炭素蒸気フラッシュを生成させ、

(l) 段階(i)及び(k)からの該二酸化炭素蒸気フラッシュを合併し、

(m) この合併された蒸気フラッシュを溶剤条件の二酸化炭素流体に変え、そして

(n) 段階(m)の該二酸化炭素流体と段階(j)の該二酸化炭素流体凝縮物とを合併する、各段階を包含する、特許請求の範囲第22項記載の方法。

29. 該溶剤条件の二酸化炭素流体が段階(a)において約65気圧および28℃であり、該二酸化炭素蒸気フラッシュが約10気圧であり、そして段階(c)の該蒸留器供給材料が約50気圧および

- 11 -

物を与える段階を包含する、特許請求の範囲第22項記載の方法。

34. 該精製された液状の蒸留器底生成物を蒸留する段階を包含する、特許請求の範囲第33項記載の方法。

35. (a) 有機液体溶質及びこの溶質に対する溶剤から成る混合物と該溶剤に対してではなく該有機液体溶質に対する溶剤である加圧された抽出剤流体とを接触せしめて、該有機液体溶質の流体抽出物と、少量の該抽出剤流体及び該有機液体溶質を含む溶剤より成る抽出残渣とを生成させるための加圧容器手段、

(b) 蒸留器供給材料を頂部蒸気と液状蒸留器底物とに分離しうる蒸留器手段及びこれに関連付設された、伝熱流体を該液状蒸留器底物と間接的熱交換関係で循環させるための熱交換手段を包含するリボイラー手段、

- 13 -

15℃である、特許請求の範囲第28項記載の方法。

30. 段階(j)に先立ち段階(e)から該再生精製された二酸化炭素の一部をスリップ流として抜き出し、そして段階(k)における該分離に先立ち該スリップ流と該除去された蒸留器底物との間で間接^熱交換を行なり、各段階を包含する、特許請求の範囲第28項記載の方法。

31. 該スリップ流と該除去された蒸留器底物との間で間接熱交換を行なうに先立ちスリップ流のエンタルピーを調整する段階を包含する、特許請求の範囲第30項記載の方法。

32. 該液状の蒸留器底生成物を蒸留して残りの水を除去する段階を包含する、特許請求の範囲第22項記載の方法。

33. 該液状の蒸留器底生成物を段階(a)~(g)の工程の方法に付して精製された液状の蒸留器底生

- 12 -

手段

(c) 第一の減圧手段、

(d) 該流体抽出物を2相の蒸留器供給材料として、該加圧容器手段から該蒸留器手段へ減圧された圧力下に運ぶように配設された、該第一の減圧手段に合体する第一の加圧路線手段、

(e) 蒸気圧縮手段、

(f) 該蒸留器頂部蒸気を該蒸気圧縮手段へ運びそしてそこから再圧縮された蒸気を該熱交換手段へ運ぶように配設された、該蒸気圧縮手段に合体する第二の加圧路線手段、

(g) 第二の減圧手段、

(h) 分離器手段、

(i) 該蒸留器底物を移リボイラー手段から該第二の減圧手段へ運びそしてそこから減圧された蒸留器底物を該分離器手段へ運ぶように配設された、該第二の減圧手段に合体する第三の加圧路線手段、及び

- 14 -

(j) 該蒸留器底物を有機液体溶質生成物として該分離器手段から回収するための手段、の組合せより成る、有機液体を有機液体／溶剤の混合物から有機液体を分離する装置。

3 6. 該第一の減圧手段がエネルギー発生手段を含んでいる、特許請求の範囲第3 5項記載の装置。

3 7. 該エネルギー発生手段が該蒸気圧縮手段に機械的に結合されそこへパワーを与えるようになっていて、特許請求の範囲第3 6項記載の装置。

3 8. 該有機液体溶質生成物を蒸留して残りの溶剤を除去するための手段を包含する、特許請求の範囲第3 5項記載の装置。

3 9. (k) 該抽出残渣の圧力を該加圧容器手段の圧力と周囲圧力との間の中間の水準に減圧して抽出残渣蒸気フラッシュ及び抽出残渣液体を生成させるための第三の減圧手段、

- 1 5 -

及び

(a) 該溶剤蒸気フラッシュ圧縮手段に合体し、そして蒸気を該蒸気フラッシュ捕集手段から該溶剤蒸気フラッシュ圧縮手段へ運びそしてそこから加圧された抽出剤流体を該第六の加圧路線中へ運ぶように配設された第七の加圧路線手段、を包含する、特許請求の範囲第3 5項記載の装置。

4 0. 該第二及び第三の加圧路線手段を連結し、該再圧縮された蒸気のスリッパ流と該除圧された蒸留器底物との間の熱交換を行なうための補助熱交換手段を有する第八の加圧路線手段を包含する、特許請求の範囲第3 9項記載の装置。

4 1. 該第八の加圧路線手段に関連して付設された、該補助熱交換手段中へ入るに先立ち該スリッパ流におけるエンタルピーを調整するための手段を包含する、特許請求の範囲第4 0項記載の装置。

- 1 7 -

(l) 該抽出残渣蒸気フラッシュを該抽出残渣液体から分離するための抽出残渣分離器手段、

(m) 該第三の減圧手段に合体し、そして該加圧容器手段と該抽出残渣分離器手段との間に流体の流通を与える第四の加圧路線手段、

(n) 該抽出残渣分離器手段と流体流通関係にある蒸気フラッシュ捕集手段、

(o) 該分離器手段から該蒸気フラッシュ捕集手段へ蒸気フラッシュ生成物を運ぶように配設された第五の加圧路線手段、

(p) 該熱交換器から該加圧容器手段へ流体凝縮物を運ぶように配設された第六の加圧路線手段、

(q) 該蒸留器底物を回収する手段から該蒸気フラッシュ捕集手段へ溶剤の蒸気フラッシュを運ぶための手段、

(r) 溶剤の蒸気フラッシュの圧縮手段、

- 1 6 -

4 2. 該第七の加圧路線中の該加圧された抽出剤流体の温度を調整するための熱交換手段を包含する、特許請求の範囲第3 9項記載の装置。

4 3. 該第六の加圧路線中へ補足分の加圧された流体抽出剤を導入する手段を包含する、特許請求の範囲第3 9項記載の装置。

4 4. 該分離器手段が、ストリップー手段、第四の減圧手段、該分離器手段と該ストリップー手段とを結合しそして該第四の減圧手段と合体する導管手段、及び最終的にストリップされた有機液体生成物を該ストリップー手段から抜き出すための手段を包含する、特許請求の範囲第3 9項記載の装置。

4 5. 蒸留手段及び該最終的にストリップされた有機液体生成物を該ストリップー手段から該蒸留手段へ運ぶ手段を包含する、特許請求の範囲第4 4項記載の装置。

- 1 8 -

4 a 該抽出液を分離手段からの抽出液を液体の圧力を大気圧まで減圧するように配設された別の減圧手段を包含する、特許請求の範囲を39項記載の装置。

3〔発明の詳細な説明〕

本発明は、溶剤抽出の方法及び装置、更に詳しくは大径量の液状有機物をその溶剤から抽出するための方法及び装置に関する。

酸素含有炭化水素化合物の如き数多くの液状有機化合物を大量に製造するのに用いられる工業的方法においては、通常最終段階として有機化合物をその水溶液から分離することが必要となる。これら多くの混合物において水は溶剤の主要部分を構成し、そしてこれら多くの場合水と有機液体とは共沸混合物を形成する。かくして、これら数多くの有機化合物を水から分離するには比較的大形で複雑な蒸留設備を要し且つ多大のエネルギー消

- 19 -

量が現在用いられている蒸留方法における必要量よりも少ない方法を提供することである。更に加えて、現在用いられている蒸留設備よりも段数が少なく小型で複雑でない蒸留設備の使用を可能ならしめる方法を提供することである。更に別の目的は、抽出剤として超臨界状態 (supercritical) の二酸化炭素を使用して液状有機溶質をその溶剤から抽出する方法を提供することであり、これはこの抽出剤の好ましい拡散係数、低粘度及び少ない蒸発熱を含めて多くの独特の物理的特性を有効に利用することを可能ならしめるものである。本発明の更に別の目的は、無公害、無毒且つ比較的安価な流体抽出剤即ち二酸化炭素を使用する方法を提供することである。

本発明のもう一つの主な目的は、有機液体溶質をその溶剤から抽出するための改良された装置を提供することであり、その改良点は装置構成部分

- 21 -

が要求される。同様に石油燃料留分及び軽質炭化水素は他の有機成分例えばそれらと相溶する高沸点炭化水素から分離されなければならない。

現在米国における国内エネルギー消費量全体の約3%は石油精製及び化学品製造における蒸留工程のために用いられている。それ故かような溶質の一部でもその溶剤から実質的に少ないエネルギー消費で分離する方法及び装置が提供されるならば、エネルギーの節約上非常に望ましいことは明らかである。

従つて本発明の主な目的の一つは、液状有機溶質、例えば石油燃料留分、直留石油留分、軽質炭化水素及び芳香族成分を有機溶剤から抽出しまたは酸素含有炭化水素化合物及び類似物を水との混合物から抽出するための改善された方法を提供することである。本発明の他の目的は、抽出される有機液体の単位量当りに要するエネルギー投入

- 20 -

の組合せに存する。これに加えての目的は、流体溶剤を用いその結果エネルギー消費の節約をもたらしめることを可能ならしめる特徴を有する装置を提供することである。

本発明のその他の目的は以下の記載から明らかになるであろう。

従つて本発明は以下の詳細な説明によつて列示される如く、幾つかの段階及びこれら段階の一つまたは二つ以上の相互の関係、ならびにこれら段階を実施するのに適した構造、幾つかの要素の組合せ及び部材の配列等の特徴を具体化した装置に関するものであり、そして本発明の範囲は特許請求の範囲において示されるであろう。

本発明の本質及び目的を良く理解するために、添付図面に^通関しつ以下に記載する詳細な説明を参照すべきである。

第1図は二酸化炭素の臨界点/超臨界点付近の

- 22 -

状態図及びその状態内におけるナフタレンの溶解度を示す図である。

第2図は水から抽出されるべき代表的有機液体の炭素数とこれら有機液体の CO_2 -水分分配係数との間の関係を示すプロットである。

第3図は二酸化炭素の温度-エントロピー図の一部における二酸化炭素の蒸気再圧縮サイクルの一例のプロットである。

第4図は本発明の装置及び系の一例を示す図である。

本発明によれば、有機液体溶質及び該溶質の溶剤より成る混合物を、抽出剤流体と、該抽出剤流体を該溶剤に対してではなく該有機液体溶質に対する溶剤ならしめる温度及び圧力の条件下に、接触させて、該有機液体溶質が該抽出剤流体中に抽出された流体抽出物と、少量の該抽出剤流体及び有機液体溶質を含む該溶剤から成る抽出残渣とを

- 23 -

質に対する溶剤から成る混合物と、該溶剤に対してではなく該有機液体溶質に対する溶剤である加圧された抽出剤流体とを接触せしめて、有機液体溶質の流体抽出物と、少量の抽出剤流体及び有機液体溶質を含む溶剤より成る抽出残渣とを生成せしめるための加圧容器手段；蒸留器供給材料を頂部蒸気と液体蒸留器底物とに分離しうる蒸留器手段及びこれに関連付設された、伝熱流体を液状蒸留器底物に關し間接熱交換的に循環させるための熱交換手段を含むリボイラー手段；第一の減圧手段；流体抽出物を2相の蒸留器材料として、減圧された圧力下に該加圧容器手段から蒸留器手段へ運ぶように配設された、該第一の減圧手段に合体する第一の加圧路線手段；蒸気圧縮手段；蒸留器頂部蒸気を該蒸気圧縮手段へ運びそしてそこから再圧縮された蒸気を該熱交換手段へ運ぶように配設された、該蒸気圧縮手段に合体する第二の

- 25 -

特開昭56- 56201(7)

生成せしめ；該流体抽出物と該抽出残渣を分離し流体抽出物上の圧力を2相の蒸留器供給材料を形成せしめる水準に減圧し；蒸留器供給材料を蒸留して蒸留器頂部蒸気と蒸留器底液とを生成せしめ蒸留器頂部蒸気を再び圧縮して、高められた温度における再圧縮された蒸気を形成せしめ；再圧縮された蒸気と蒸留器底液との間で間接熱交換を行なつて蒸留段階で必要な熱エネルギーを与え且つ該蒸気の液状凝縮物を形成せしめ；そして該液体溶質より成る蒸留器底液体生成物を回収する、該段階から成る、有機液体/溶剤の混合物から有機液体を分離する方法が提供される。

上記方法の好ましい態様において、該抽出剤流体は循環させるため回収される。更に好ましい態様によれば抽出剤流体として二酸化炭素が用いられる。

本発明によればまた、有機液体溶質及びこの溶

- 24 -

加圧路線手段；第二の減圧手段；分離器手段；蒸留器底物を該リボイラー手段から第二の減圧手段へ運びそしてそこから除圧された蒸留器底物を該分離器手段へ運ぶように配設された、該第二の減圧手段に合体する第三の加圧路線手段；及び蒸留器底物を有機液体溶質生成物として該分離器手段から回収するための手段、の組合せより成る有機液体を有機液体/溶剤の混合物から分離する装置が提供される。

臨界点に近い状態における液体として、またその超臨界点の状態における流体として、二酸化炭素の能力が抽出剤として役立つことは多年の間知られている(例えばFrancis, A. W., J. Phys. Chem. 58, 1099 (1954) 及び Ind. Eng. Chem. 47, 230

(1955) 参照)。二酸化炭素を含めて、近臨界点及び超臨界点の流体は、各種油類を含めて広

- 26 -

範囲の材料の溶剤として示唆され（米国特許第 1, 805,751号、同第 2,130,147号、同第 2,281,865号）、芳香成分（米国特許第 3,477,856号）、コーヒー中のカフェイン（米国特許第 3,843,832号）、ココアからのココアバター（米国特許第 3,923,847号）、穀類及び類似物からの脂肪（米国特許第 3,939,281号）、脱脂穀類からの残留ヘキサン（米国特許第 3,966,981号）、及び各種組成物からの各種材料例えばパラフィン、グリセリン、油及び脂（米国特許第 3,969,186号）の溶剤として示唆された。超臨界点のガスによる一般抽出技術分野についての詳説は *Angewandte Chemie* 国際英語版 17:10、701~784頁（1978年10月）に見出される。特に興味のあるのはプロパンによる石油のトップ残渣の連続的「デストラクション」(destruction)のパイロットプラン

- 27 -

とができる。大部分のこれらガスは臨界点より幾分下の圧力及び/または温度において液化されて近臨界状態と称せられる状態に到達しうる。これらのガスはその近臨界液体または超臨界流体状態において多くの有機物質の良好な溶剤になる。それ故これを溶剤条件にあると称することができ、その溶剤条件にある流体の実際の温度及び圧力は分離され回収されるべき溶質について容易に決定することができる。

溶剤条件の流体状態に変えうるガスの中にはメタン、エタン、プロパン、ブタン、エチレン、プロピレンの如き炭化水素、ハロメタン、ハロエタンの如きハロゲン化された炭化水素、及び二酸化炭素、アンモニア、二酸化硫黄、亜酸化窒素、塩化水素、硫化水素の如き無機化合物がある。これらガスの適当な混合物もまた用いることができる。

溶剤条件にあるこれらガスのうち二酸化炭素、

- 28 -

トのフローシートであり、これは上記 *Angewandte Chemie* 文献の第707頁第5図に見られる。

従来、近臨界点及び超臨界点状態におけるガス、特に液体及び超臨界点の二酸化炭素の溶解特性は知られていたと云うが、突如にも拘らず、そのような特性を大量の有機液体に対し工業的規模で広用することは全く行なわれていなかった。そしてもつと重要なことは、高められたガス圧の収扱いに課せられる余分の費用を差引いてもなお著しい全体の経費節約をもたらす如く所費エネルギーを実質的に低減させるやり方で行なわれたことはなかった。本発明の方法及び装置はそのような全体の経費節約を可能ならしめるものである。

常温常圧でガス状の多くの化合物は、これらを臨界圧及び臨界温度またはそれ以上の条件に服せしめることによつて超臨界状態の流体に変えるこ

- 28 -

エチレン及びエタンについて所費の温度及び圧力を例示しよう。これらのガスは特に興味があり、それはこれらガスが実質的に常温で近臨界状態及び超臨界状態内に入ることができ且つ現存設備装置で容易に取扱いうる50~75気圧の範囲内に臨界圧を有するからである。これらガスのそれぞれの臨界温度及び臨界圧はよく知られており、従つて上述した溶剤条件の温度及び圧力の範囲は容易に定めることができる。例えば二酸化炭素は31℃の臨界温度を有し、その溶剤条件温度は約-40°乃至約150℃の範囲に亘りうる。二酸化炭素の臨界圧は73気圧であり、その溶剤条件圧力は約30乃至約150気圧の範囲に亘りうる。

溶剤条件下にある二酸化炭素の溶剤能力は、第一図に二酸化炭素中ナフタレンの溶解度で例示されている。第1図中、1aは飽和液体、1bは臨界点、1cは飽和蒸気を示している。第1図にプ

- 29 -

ロットされた状態図の範囲内で二酸化炭素は通常の液体の溶剤特性と同様の溶剤能力を有していることが見られよう。

溶剤条件における二酸化炭素は、独特の各種性状の組合せを有するから、本発明の実施において好ましい流体溶剤抽出剤である。それは使用条件下において良好な溶剤特性に加えて、通常の液体にくらべて明らかに有利な拡散係数を有し、この性質は高い物質移動係数を与える原因をなしている。このことはまた二酸化炭素相中への移行抵抗を最小にするかまたは除去しさえする可能性を与え、その結果全体の抽出割合の増大がもたらされる。またそれによつて使用する蒸留塔の形を小さくし且つ設計を効果的に最良ならしめる可能性が提供される。

溶剤条件の二酸化炭素の第二の好ましい特性はその低粘度にあり、これは常用の液状溶剤の粘度

- 31 -

は貯蔵及び取扱ひ操作の必要性は全くない。

本発明方法による溶剤条件の流体の使用は、適用温度、圧力条件下に対象溶液の溶剤成分が抽出剤流体と比較的混和溶解しないものである限り、溶剤成分が水であつてもその他の液状有機物であつても、広い範囲の有機液体溶質をその溶液から抽出するのに適用することができる。そのような有機液体溶質の具体例としては、接触クラッキング及びハイドロクラッキングから導かれる石油燃料留分、直留石油留分及び軽油炭化水素留分；スチレン及び α -キシレンの如き芳香族成分；エタノール、イソプロパノール及び類似物の如き脂肪族アルコール；多価アルコール；ならびに酸、アルデヒド、エステル及びケトンを含めて水溶性の酸素含有炭化水素化合物が挙げられるが、これらに限定されることはない。

酸素含有炭化水素化合物を水との混合物から分

- 33 -

の約10分の一以下である。粘度は抽出塔の溢流特性に関係するから、高い溢流速度従つて大きい流れ能力が達成され、それによつて蒸留塔の直径を小さくすることができる。

水との混合物から抽出されるべき大容量の有機液体、例えばエタノール、メチルエチルケトン及び類似化合物にくらべて二酸化炭素が高い蒸発性を有することは、蒸留塔が段数の少ない短いストリップング区域を有する蒸発器として操業しうることを意味する。最も重要なことは、蒸発度であり、これによつて所費のボイラー熱量が少なくなることである。その上溶剤条件の二酸化炭素の蒸発熱は非常に小さく、多くの通常の液状溶剤の蒸発熱の約5分の1、水の蒸発熱の約13分の1である。

最後に、二酸化炭素は安価で、汚染性がなく無毒であり、通常の加圧系を超える特別な設備また

- 32 -

離することは重要な工業的工程に属するから、この種の溶質の水溶液からの抽出を例として以下に本発明の方法及び装置を説明する。もつと特定のにはエタノールを有機液体溶質の一例として取り上げる。エタノールは水と完全な混和性を有し、そして水と共沸混合物を形成しこれはエタノール89.4モル%を含有する。この混合物の蒸留に消費されるエネルギーはアルコール1ポンド当り9008 Btuである。米国における合成エタノールの1978年の販売容量は 890×10^6 ポンドであつたが、これは合成エタノール/水混合物の分離にほぼ 8×10^{11} Btuが消費されたことを示している。この一例だけからしても、エタノールの如き有機液体製品の製造に要するエネルギーの低減は非常に望ましいことが明らかである。

本発明を実施するに当り、有機液体溶質の抽出剤/水分配係数が充分に大であつて有機液体溶質

- 34 -

が水よりも抽出剤中に多く取り込めるような溶剤条件の流体抽出剤を用ぶことが必要である。一般に、適用温度、圧力条件下で分配係数が少くとも0.1であることが好ましい。これら分配係数は文献から或いは所与の抽出剤-有機液体系に対する好適条件を使用するための簡単な実験によつて容易に定めることができる。例えば、分配係数と脂肪族ノルマルアルコール(第2図の2a)及びエステル(第2図の2b)の炭素原子数との間の関係をプロットした第2図から、この係数は炭素原子数と共に急に増大することが見られる。しかしながら、エチルアルコールのように、分配係数が1よりも小さい場合でさえも、本発明は後述する如くエネルギーの相当大きい節約を与えることができる。

本発明方法の重要な特徴は、溶剤抽出剤蒸気の再圧縮の使用と溶剤条件の流体抽出剤の使用との

- 35 -

を構成する流れは圧力が一定のエンタルピーで50気圧に下がる。これはB点(蒸留器への供給)であり、この例では15℃で蒸気約22%、液約78%をあらわす。リボイラー中で、エンタルピーが加えられ、液は同じ圧力及温度で全部蒸気があらわすC点(蒸留器頂部)へと蒸発される。最後に、この蒸留塔から頂部へいつた蒸気はA点(抽出塔中)へと圧縮され、リボイラー中へエンタルピーを引戻しながら流れはD点からA点へと戻る。

本発明方法の諸段階は下記のフローチャートに詳記されており、装置は第4図に図示されている。下記フローチャートは、抽出剤として二酸化炭素、溶媒として炭素含有炭化水素化合物例えばエタノールの水溶液を用いる本発明方法の詳細なフローチャートである。

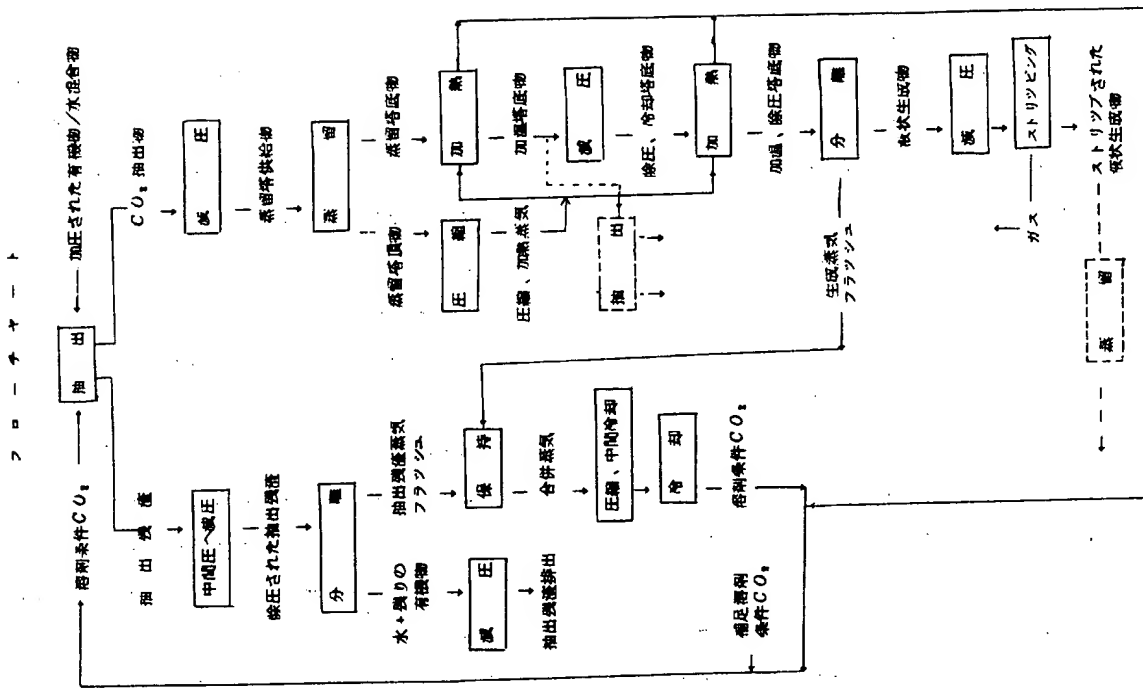
- 37 -

組合せにある。これは蒸留器頂部蒸気エンタルピーをボイラーの熱源として利用することを可能にする。これを達成するには、蒸気から熱が放出される時の温度を、ボイラー中の蒸留器底部へ熱移動させるための ΔT 推進力を与えるように、上昇させなければならない。これは蒸気を圧縮して、凝縮及びエンタルピー放出がボイラー液の沸点よりも高い温度で起るようにすることによつて達成される。

二酸化炭素を再び溶剤条件の流体抽出剤の例として用いると、第3図の二酸化炭素温度-エントロピー図上に典型的な蒸気-再圧縮サイクルを示すことができる。この例において、抽出塔を離れる溶剤条件の二酸化炭素はA点(抽出塔中)にあり、これは25℃、65気圧であつて、抽出剤が近臨界点液体状態において使用されていることを意味する。蒸留塔中へ膨脹すると蒸留器供給材料

- 36 -

1字加え



- 38 -

以下の詳細な説明にはこれらフローチャートおよび第4図が参照されるべきである。説明のため再び抽出剤として二酸化炭素を、有機液体溶質としてエタノールを例にとる。

有機液体/水混合物の供給材料はポンプ10により適当な加圧路線11を経て加圧容器(抽出器)12中へポンプ圧送され、この容器は供給混合物が路線13を経て加圧容器12中へ導入される溶剤条件のガス抽出剤と接触するように設計されている。この方法及び装置を説明する便宜上、単に例示の目的で、供給混合物が水/エタノールであり流体抽出剤が二酸化炭素であるものとする。抽出器12は有効な液-液接触を与えるように設計された任意適当な加圧容器であることができ、例えば充填塔または網目板塔中で向流方式のものである。

水、二酸化炭素及び極く少量のエタノールの残

量から成る抽出残渣は抽出器12から路線14及び減圧弁15を経て抜き出され、その結果得られる除圧された抽出残渣は、少量の二酸化炭素及び残りのエタノールが落っている液状の水及び二酸化炭素蒸気より成る2相混合物である。水性相は路線17及び減圧弁18を経て抜き出されて抽出残渣排液となる。蒸気相を形成している二酸化炭素は分離器16から路線19を経て蒸気保持槽20へ移され、続いて下記の如く溶剤条件へと再変換される。

溶解したエタノールを含有する液状の二酸化炭素抽出物は抽出器中で得られたのと同じ条件下に抽出器12から抜き出され、加圧路線25により減圧弁26を経て蒸留塔27へ移される。減圧、例えば二酸化炭素抽出物で経験される50気圧への減圧は、低温例えば約15℃で一部は液、一部は蒸気である蒸留塔供給材料を生成する。蒸留塔

- 40 -

- 39 -

27は、実質的に全部のエタノールがリボイラー28中に集まり液状二酸化炭素が器底物を形成するのに十分な段数を備えている。

これらの操作条件は例示的なものであつてこれに限られないことが了解されるであろう。例えば、二酸化炭素抽出物の圧力は、それが蒸留塔27中へ導入される前に、約30〜約80気圧に減圧されることができ、得られる蒸留塔供給材料は約0°〜31°であることができる。

本発明の重要な特徴を維持しつつ、リボイラー28に供給される熱は、蒸留塔27の頂部から抜き出され路線29、圧縮器30及び路線31を経てリボイラー28中の熱交換コイル32へ送られる再圧縮された二酸化炭素蒸気との非接触即ち間接熱交換によつて与えられる。別の題様によれば、減圧弁26を、パワー出力が圧縮器30の駆動に必要なパワーの少くとも一部を提供するのに使用

- 41 -

留塔頂部成分が圧縮によつて、リボイラー28内で所望の熱移動を行なうため経済的溫度差駆動力を与えるのに充分な程リボイラー液温よりも高い溫度に加熱されることが必要である。それ故溶質例えばエタノールの存在に基づき沸点上昇が大きければ大きい程、必要な圧縮は大きくそして熱移動のための経済的溫度差駆動力を供給するように圧縮器によつて加えられるべき過剰のエンタルピーは大きくなる。この過剰度の大きさは或る場合には蒸気再圧縮蒸留の不経済化を起しうる。

エタノールと二酸化炭素の溶液に対する沸点上昇は文献中に見出されなかつたので、この問題解決への最初の接近手段は、既知の物性の総合原理を用い、蒸気-液の平衡データを予測するための常用技法であるラウールの法則が適用できるとの仮定のもとに、このパラメーターを算出することであつた。50気圧における二酸化炭素中50%

- 43 -

しうるタービンで置き換えることができる。

蒸気-再圧縮蒸気もしくは蒸留において、蒸発性のより小さい成分（ここでは有機液体溶質）の存在によつて起される蒸発性のより大きい成分

（ここでは抽出剤、例えば二酸化炭素）の沸点上昇が重要である。蒸留塔27を離れ路線29を通る蒸留塔頂部成分は蒸発性のより大きい成分の沸点またはその近くにあり、リボイラー28中の液体（溶質と抽出剤の溶液）はもつと高い溫度にあつてこれらの溫度差の大きさは溶質の存在に基づき沸点上昇度に対応する。

蒸留塔27からの頂部成分はエンタルピーを加えるため圧縮器30中で断熱的に圧縮され、エンタルピーはリボイラー液を部分的に蒸発させ、一方圧縮蒸気を熱交換器32を通るとき冷却し凝縮させるためリボイラー液へ移行させなければならない。このように蒸気-再圧縮蒸留の機構は、蒸

- 42 -

エタノール溶液を仮定して計算した沸点上昇の値は概略50°であり、即ち熱交換器32中において圧縮二酸化炭素との間接熱交換により加熱されなければならないリボイラー液の溫度は50気圧の二酸化炭素の普通の沸点より約50°高くあるべきであるということであつた。しかしながら、これらの条件下において実際に測定された沸点上昇の値は約3°である。沸点上昇の計算値と実測値との間のかような大きい不一致は、適用条件下において二酸化炭素がラウールの法則には従わないという事実に対応せられよう。

かくして、本発明方法で適用されるような二酸化炭素溶液における沸点上昇には予測できなかつた好都合な低い値が存在することが見出された。もちろん、かような低い沸点上昇は蒸留塔頂部圧力に緩和な増大しか要しないことが了解されるであろう。このことは比較的少ないエネルギー所要

- 44 -

量で、蒸留塔頂部成分が圧縮され従つて容量が液状の二酸化炭素抽出物から分離されることを意味する。これはまた、部分的には、本発明に関連する低エネルギー特徴を与える原因になつている。

上記フローチャート及び4図の説明に用いられたい例に従うと、圧縮器へ送られる蒸留塔頂部蒸気は蒸留塔27中におけると実質的に同じ条件下即ち50気圧、15℃にあり、一方熱交換器32中へ導入される圧縮、加熱された蒸気は65気圧（実質的に抽出圧力）で36℃である。後記する如く、圧縮器30からの圧縮、加熱された蒸気はリボイラー28からの膨張した蒸留塔底物を加熱するのに用いることができる。

圧縮、加熱された蒸気との熱交換によるリボイラー28中の板への熱移動は、更に追加的な二酸化炭素の煮沸除去をもたらす。その非常に小さい蒸発熱の故に、再圧縮された蒸気から供給される

- 4 5 -

るから、抽出器へ再循環する前の二酸化炭素からエンタルピーを除くため路線39中に冷却手段42を包含させる必要があるであろう。

中間的な圧と温度における蒸留塔底物は路線37により分離器45に運ばれ、そこから僅く少量の^{残りの}水とエタノールを含む二酸化炭素から成る生成蒸気フラッシュが路線46により蒸気保持槽20へ導かれそこで抽出後釜の蒸気フラッシュと混合される。液状生成物であるエタノールは分離器45から路線47を経て抜き出され、弁48中で大気圧に下げられ、次いで液状で路線49を経てストリッピング塔50に運ばれ、そこで残りの二酸化炭素ガスは路線51を通じて排出され生成物エタノールは路線52を通じて抜き出される。

蒸気保持槽20中で含むされた二酸化炭素蒸気は溶剤条件へ転換されなければならず、この例では10気圧から65気圧へ圧縮されなければなら

- 4 7 -

熱は二酸化炭素を煮沸除去するのに充分であり、この事実はいえは有機液体/水混合物の蒸留に要する熱にくらべて所要エネルギーの実質的な低減をもたらす。

暖められた蒸留塔底物は、リボイラー28から路線35及び減圧弁36を経て排出され、蒸留塔圧と大気圧との中間の圧力例えば10気圧で低温例えば-40℃で出てくる。除圧され冷却された蒸留塔底物は次いで、弁36から路線37中へ排出されるときの温度と周囲温度との中間の温度例えば約10℃に戻される。この加熱は熱交換器38中で、路線31から路線39を通じて抜き出される圧縮蒸気のスリップ流を熱源として行なわれる。熱交換器32から路線40を通じる^{炭素}二酸化炭素抽出の流れと熱交換器38から路線41を通じる抽出温度またはその付近の温度例えば28℃にある流れとの二つの流れを有することが望ましいのであ

- 4 6 -

ずそして28℃で抽出器12へ送られる。それ故蒸気は路線55を通じて圧縮器56へ導かれるが、この圧縮器は好ましくは内部冷却による二段圧縮器である。次いで圧縮二酸化炭素から圧縮熱を除去するのであるが、これは一またはそれ以上の後冷却器57及び58中で、二酸化炭素が路線59によつて抽出剤供給路線13になる所の凝縮物戻り路線40中へ運ばれる前に行なわれる。所要の溶剤条件二酸化炭素の補足量はポンプ60を通じて供給路線13中へ加えられる。

上述の記載から、上記フローチャート及び第4図に例示した如く、本発明方法は、所定の条件を満たす限り、広い範囲の操作パラメーターを用いて実施することが可能である、有機液体の抽出に使用する流体は、抽出されるべき有機液体に対して溶剤となる圧力及び温度でなくてはならない。適当な溶剤流体をえらぶに当つては、使用条件下

- 4 8 -

の有機液体の溶解度／水分配係数が少くとも0.1であることが好ましい。流体抽出剤を近臨界点液体または超臨界点液体状のいずれかに置くために用いられる条件の選択は、ガスの物性、抽出される状態範囲内における有機液体溶解度の溶解度、及び除去される溶剤、例えば水、中における抽出剤流体、例えば二酸化炭素、の溶解度に依存する。かくして、抽出器12から抜き出される抽出物は液体または超臨界点液体或いはこれらの組合せであり、これら形態のいずれをも含めて流体という語が用いられる。一般に操作可能な範囲の下限に近い圧力及び温度を選択することが好ましく、それは初めの投下資本及び操業費用の両者についての経済性に關連するからである。

蒸留塔27内では2相系を維持することが必要であるから、抽出物の圧は塔へ導入される前のガスタ抽出剤／有機液体混合物の臨界圧よりも下に

- 49 -

交換器32中へ送られる圧縮蒸気に対する好適温度または温度範囲の決定を与え、これはまた圧縮器30による蒸留塔頂部の好適な圧縮程度決定を与えることになる。この圧縮程度及びこれに付随する温度上昇とリボイラー中の熱交換器の設計及び構造とをバランスさせることは、この技術分野における専門家の技術的範囲内にある。

熱交換器23へ入る圧縮蒸気の温度はもちろん、所要の ΔT 熱交換駆動力を与えるために蒸留塔底物の沸点よりも高くなければならない。この ΔT は、有効で然し比較的複雑でない熱交換手段の使用を可能ならしめるために、充分な大きさであることが好ましい。本質的にすべての熱交換はリボイラー中で蒸気が凝縮するとき熱的に最も有効な系を形成するようになされるべきである。

最後に、分離器16及び15に対してえらばれる中間の圧力は、できるだけ多くの抽出剤流体の

減圧されなければならない。しかしながら、抽出器12と蒸留塔27との圧力差は、系で必要なエネルギーの量を成可く小さくするため、比較的低い値に維持することが望ましい。そのようなエネルギーは主として、抽出器中で用いられる圧力へ抽出剤ガスを戻すのに要する圧縮器の仕事の形態のものである。

蒸留塔への導入点における蒸留塔供給物の温度は、もちろん、減圧弁26中で抽出物によりもたらされる圧力降下によつて定められ、一万蒸留塔底物の温度は液の沸点に維持されなければならない。蒸留塔は蒸留塔供給物の臨界温度の直ぐ下から蒸留塔底物の凍結温度の直ぐ上までに亘る温度範囲で操作することができるとも、その他の操作パラメーターの許す限り成可く周囲温度に近いところで操作することが好ましい。

一万蒸留塔底物の沸点は、リボイラー28の熱

- 50 -

回収量とできるだけ少ない圧縮仕事要求量との間の最も好適なバランスが達成される圧力である。

従来常用の共沸混合物形成性の混合物の蒸留において、生成物中の溶質が共沸物組成におけるよりも希薄な場合には、得られた溶質生成物は更に追加の共沸蒸留を必要とする。しかしながら、本発明方法においては、対応する共沸物組成におけるよりも溶質成分が富化している溶質生成物を与えるように流体溶剤及び操業条件をえらぶことができ、これによつて困難でエネルギー消費の多い共沸蒸留を省略することそしてその代りに普通の蒸留で置き換えることが可能になる。それ故有機液体溶質生成物中に可成りの量の溶剤が残留するような場合には、路線52を経て抜き出される生成物を普通の蒸留装置53中で最終的蒸留段階に付することが望ましいであろう。場合によつて行なわれるこのような最終的の蒸留段階は、もち

- 52 -

ろん普通の蒸留に代いて必要な共沸蒸留によつて有機液体母質と溶剤との分離を行なうのに要するエネルギーよりも遙かに少ないエネルギーしか必要としない。

リボイラー28から排出される蒸留塔底生成物を、実質的に上述と同じ工程及び装置を用いて第二の抽出に付することもまた本発明の範囲内である。即ち上記フローチャート及び4図中に点線で示す如く、路線35を通じ排出される加圧された蒸留塔底物を路線54及びポンプ61を経て第二の抽出器12aへ送り、その中へ路線13aを通じて抽出剤を導入し、そして二酸化炭素抽出物を路線25aを通じて抜き出す。リボイラー28から抜き出される蒸留塔底物は抽出器12aが作動する圧力及び温度よりも幾分低い圧力及び温度にあるであろうから、この蒸留塔底物を幾分か圧縮することが必要であろう。また得られる圧縮され

- 53 -

弁、熱交換器、分離器、蒸留塔、リボイラー等は大気圧以上の圧力で操作されなければならないから、流体抽出剤としては比較的低い臨界圧即ち約100気圧以下の圧を有するガスをえらぶことが望ましい。同様に臨界温度が比較的低温、好ましくは室温より若しくは融えていないガスが望ましい。

本発明の方法及び装置を用いることによつて、有機液体をその水との混合物から分離するために要するエネルギーを著しく低減することが可能である。そのような有機液体が非常に大容量で生産されているだけに、現今のエネルギー所要量のたとえ一部分でも実際に低減させることは大いに望まれるところである。

上述の説明から本発明の目的が有効に達成されることが明らかであり、そして本発明の範囲を離れることなく上記工程の実施及び装置の構造に

- 55 -

た抽出器供給物の温度も適当な熱交換手段(図示なし)によつて調整することが必要であろう。最後に、抽出器12aへの供給物となる蒸留塔底物が幾らかの二酸化炭素を含んでいるならばその量を考慮に入れて抽出器中へ導入される抽出剤の量を調節する。

装置の個々の部材は、現今入手可能であるかまたは材料及び関連する部材に関し入手しうる情報を用いて容易に設計し製作できるものである。部材の或るものについては、系全体の最も好適な設計バランスを得るために、既知の設備の特定の願望または変形を使用することが望ましいであろう。例えば非連続相を形成する水の小滴を、接触及び抽出の過程で抽出器液の全体を通じて有効に懸濁させるために、パルス式抽出塔を使用することが望ましいであろう。

本質的にすべての装置部材、即ち容器、路線、

- 54 -

変形を行なうことができるのであるから上述の記載及び添付図面に示されるすべての事項は例示的なものであつて制限のためのものではないことを意図したものである。

4 [図面の簡単な説明]

第1図は二酸化炭素の臨界点/超臨界点付近の状態図及びその状態内におけるナフタレンの溶解度を示す図面；第2図は水から抽出されるべき代表的有機液体の炭素数とこれら有機液体のC₁₀-水分分配係数との間の関係を示すプロット；第3図は二酸化炭素の温度-エントロピー図の一部における二酸化炭素の蒸気再圧縮サイクルの一例のプロット；第4図は本発明の装置及び系の一例を示す図面である。第4図中、12は抽出器、16は分離器、20は蒸気保持槽、27は蒸留塔、28はリボイラー、45は分離器、50はストリップターである。

- 56 -

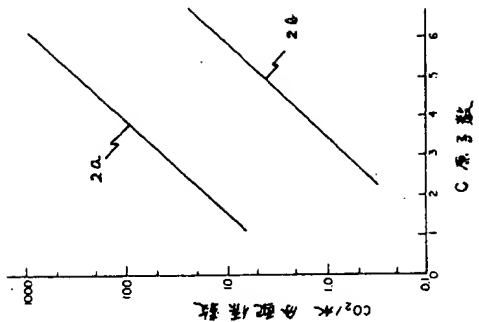


Fig. 2

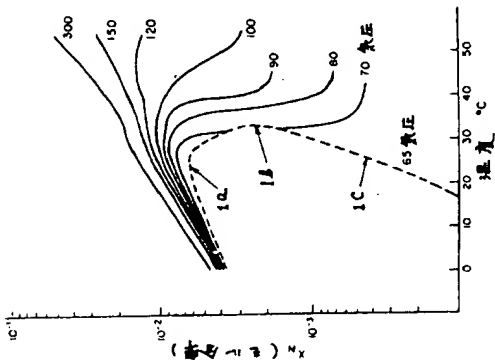


Fig. 1

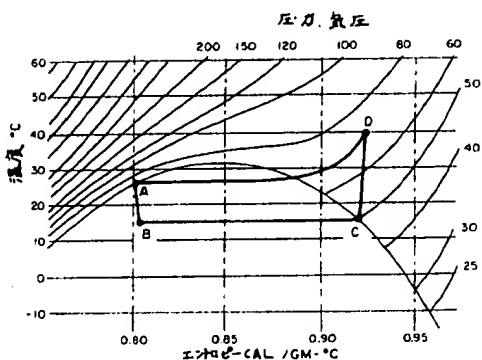


Fig. 3

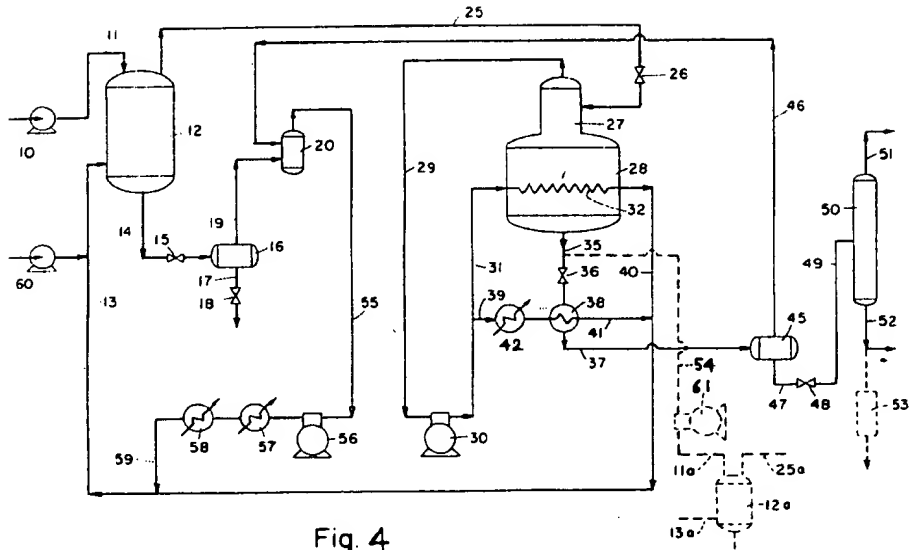


Fig. 4